

32. Богданова В.В., Климовцова И.А., Зарецкий О.В. // Химическая физика процессов горения и взрыва: Тез. X симпозиума по горению и взрыву. Черноголовка., 1992. С.116.
33. Богданова В.В., Климовцова И.А. // Высокомолек. соед. Б.1994. Т.36. №9. С.1570.
34. Богданова В.В., Климовцова И.А., Федеев С.С., Лесникович А.И. // Первая международная конференция по полимерным материалам пониженной горючести. Алма-Ата. 1990. Т.1. С.37.
35. Богданова В.В. // Вторая международная конференция по полимерным материалам пониженной горючести. Волгоград. 1994. С.48.
36. Hastie J. // Comb. and Flame. 1973. Vol. 21 №1. P.49.
37. Simon J., Szitanyi M. // J. Therm. Anal. 1987. Vol.32. №6. P.1915.
38. Богданова В.В. // Полимерные композиты-98: Междунар. научн.-техн. конф. Гомель, 1998. С.230.
39. Богданова В.В., Климовцова И.А., Плюто В.С. // Пожарная безопасность: Первая респ. науч.-практ. конф. Мн., 1994. С.60.
40. Богданова В.В., Федеев С.С., Суртаев А.Ф. и др. А.с. №1742286 СССР // Б.И. 1992. №23. С.98.
41. Цыбулько Н.Н., Богданова В.В., Сацура В.М. А.с. №1481237 СССР // Б.И. 1989. №19. С.102.
42. Федеев С.С., Морозова Л.С., Дробинин А.Н. и др. // Высокомолек. соед. А.1988. Т.30. №10. С.2180.
43. Богданова В.В., Климовцова И.А., Гусев Е.А. // Там же. 1993. Т.35. №9. С.1527.
44. Gusev E., Dalidovich S., Vecher A. // Thermochim. Acta. 1985. Vol.92. P.379.
45. Богданова В.В. // Номатех-96. Материалы. Технологии. Инструмент. Тез. II конф. Мн., 1996. С.119.
46. Ishiwatori M. // J. Polym. Sci., Polym. Lett. Ed. 1984. Vol.22. №2. P.83.
47. Богданова В.В., Климовцова И.А., Гуслев В.Г., Коваленко К.К. // Высокомолек. соед. А. 1996. Т.38. №7. С.1122.
48. Grassi N., Скотт Дж. Деструкция и стабилизации полимеров. М., 1988. С.205.

Поступила в редакцию 03.06.99

УДК 547.796.1 + 541.49

М.М.ДЕГТЯРИК, П.Н.ГАПОНИК, О. А.ИВАШКЕВИЧ, А.В.СКРИПАЧЕВА, В.Н. НАУМЕНКО

КОМПЛЕКСНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ ХЛОРИДА И ТЕТРАФТОРОБОРАТА МЕДИ (II) С *N*-*tert*-БУТИЛТЕТРАЗОЛАМИ

A number of complexes were obtained by interaction of 1 and 2-*tert*-butyltetrazoles (L^1 and L^2 correspondingly) with copper (II) chloride and tetrafluoroborate. Composition and structures of complexes were investigated using elemental analyses, quantum-chemical calculations, IR spectroscopy and complex thermal analyses. The method for separation of ligands L^1 and L^2 based on difference of their ability to complexation was elaborated.

Комплексные соединения (КС) *N*-замещенных тетразолов представляют интерес как перспективные материалы молекулярной электроники. Это обусловлено явлениями ферромагнитного упорядочения спинов электронов [1], а также термо- и светоиндуцированными спиновыми переходами [2], обнаруженными соответственно для хлоридных и тетрафтороборатных комплексов CuL_2Cl_2 и $FeL_6(BF_4)_2$, (L = 1-алкилтетразолы). При этом характеристики спин-спиновых взаимодействий и переходов существенно зависят от ряда структурных факторов, связанных с природой *N*-замещенного тетразола и генезиса образцов, что определяет важность поиска условий синтеза КС с воспроизводимыми свойствами. До сих пор, однако, совершенно неизученными являются комплексы солей переходных металлов с *N*-замещенными тетразолами, имеющими разветвленные алкильные заместители, в частности *N*-*tert*-бутилтетразолами, которые, благодаря своей доступности и хорошей растворимости в некоординирующих растворителях, представляют интерес для получения такого рода КС.

Целью данной работы является установление особенностей взаимодействия 1- и 2-*tert*-бутилтетразолов (L^1 и L^2 соответственно) с хлоридом и тетрафтороборатом меди (II), разработка методик синтеза соответствующих комплексов, изучение их строения и некоторых физико-химических свойств.



Материал и методика

В работе использовали $\text{Cu}(\text{BF}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ и $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ марки "ч", перекристаллизованные из водно-этанольных растворов. *Трет*-Бутилтетразолы получали алкилированием тетразола в мягких условиях (ацетон, поташ) *трет*-бутилом бромистым (смесь изомеров) или *трет*-бутиловым спиртом в среде концентрированной H_2SO_4 (L^{c}) [1]. ИК-спектры в области 400–4000 cm^{-1} регистрировали на спектрофотометре FT IR "Spectrum 1000" фирмы "Perkin–Elmer". Образцы готовили в виде тонких пленок между стеклами КВг, в случае жидких лигандов или суспензий – в вазелиновом (фторированном) масле на окнах КВг, в случае L^1 и КС – на окнах КВг, защищенных полиэтиленовой пленкой. Термолиз проводили на дериватографе ОД-102 в условиях воздушной стационарной атмосферы. Навески 0,025–0,04 г размещались тонким слоем в платиновых тиглях. Нагревание вели в интервале температур 20–600°C со скоростью 5 град/мин. Содержание меди в КС определяли на однолучевом фотометре "Spesol-21", $\lambda=600$ нм (водно-аммиачные растворы) или трилометрическим титрованием после разложения образцов в смеси концентрированных хлорной и серной кислот. Содержание лиганда в КС определяли путем разложения комплексов в концентрированном водном растворе аммиака с последующей экстракцией лигандов CHCl_3 [3]. Растворители очищали по общепринятым методикам [4]. Основные данные по выходу, свойствам и составу КС представлены в табл. 1.

Синтез комплексов 1-*трет*-бутилтетразола. CuL^1Cl_2 и $\text{CuL}^1_2\text{Cl}_2$. К 0,006 моль (0,76 г) L^1 в 10 мл смеси метиловый спирт: диэтиловый эфир (1/1) при интенсивном перемешивании добавляют раствор 0,006 моль (1,02 г) или 0,003 моль (0,51 г) $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ в таком же количестве этих же растворителей. Перемешивают 0,5 ч, фильтруют, промывают смесью метиловый спирт: диэтиловый эфир (1/3), сушат на воздухе. Получают КС в виде мелкокристаллического порошка светло-зеленого цвета

Таблица 1

Выход, свойства и состав КС

Соединение	Выход %	Т.гр. или Т.н.р.* (°С)	Найдено %		Брутто-формула	Вычислено %	
			Cu	L		Cu	L
CuL^1Cl_2	69	200*	24,4	44,4	$\text{CuC}_8\text{H}_{10}\text{N}_4\text{Cl}_2$	24,4	48,4
$\text{CuL}^1_2\text{Cl}_2$	82	140	16,3	63,1	$\text{CuC}_{10}\text{H}_{20}\text{N}_8\text{Cl}_2$	16,3	65,2
$\text{CuL}^1_4(\text{BF}_4)_2$	86	150*	8,6	67,3	$\text{CuC}_{20}\text{H}_{40}\text{N}_{16}\text{B}_2\text{F}_8$	8,6	68,0
$\text{CuL}^1_6(\text{BF}_4)_2$	88	170*	6,3	70,0	$\text{CuC}_{30}\text{H}_{60}\text{N}_{24}\text{B}_2\text{F}_8$	6,4	76,1
$\text{CuL}^{\text{c}}\text{Cl}_2$	93	165*	24,4	48,0	$\text{CuC}_8\text{H}_{10}\text{N}_4\text{Cl}_2$	24,4	48,4
$\text{CuL}^{\text{c}}_2(\text{BF}_4)_2$	69	140*	8,8	64,7	$\text{CuC}_{20}\text{H}_{40}\text{N}_{16}\text{B}_2\text{F}_8$	8,6	68,0

*Примечание Т.н.р. – температура начала разложения (по данным комплексного термического анализа).

CuL^1Cl_2 . 0,68 г $\text{CuL}^1_2\text{Cl}_2$ растворяют при нагревании до $\approx 50^\circ\text{C}$ в 13 мл смеси этилового, изо-пропилового и бутилового спиртов (2,1/1,45/1) и перемешивают при этой температуре в течение 0,5 ч, затем охлаждают до температуры 18–20°C и выдерживают 48 ч. Кристаллы игольчатой формы промывают на фильтре охлажденным диэтиловым эфиром. Получают 0,43 г CuL^1Cl_2 зеленого цвета.

$\text{CuL}^1_4(\text{BF}_4)_2$ и $\text{CuL}^1_6(\text{BF}_4)_2$. К подогретому до $\approx 30^\circ\text{C}$ раствору 0,0045 моль (0,57 г) L^1 в 5 мл метилового спирта добавляют при перемешивании подогретый ($\approx 30^\circ\text{C}$) раствор 0,0011 моль (0,38 г) или 0,00075 моль (0,26 г) $\text{Cu}(\text{BF}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ в 5 мл метилового спирта. Раствор перемешивают в течение 1 ч и удаляют 1/2 объема растворителя. При медленном охлаждении до 15°C образуются КС голубого цвета, которые фильтруют, промывают смесью метиловый спирт: диэтиловый эфир (1/3), затем диэтиловым эфиром и сушат на воздухе.

Синтез комплексов 2-*трет*-бутилтетразола. CuL^2Cl_2 . К 0,008 моль (1,01 г) L^2 в 5 мл смеси этиловый (метиловый) спирт: диэтиловый эфир (1/1) при перемешивании добавляют 0,008 моль (1,36 г) $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ в 9 мл этих же растворителей. Раствор перемешивают 1 ч при температуре $\approx 30^\circ\text{C}$, удаляют избыток растворителя и медленно охлаждают до температуры 15–



18°C. Осадок отфильтровывают и промывают смесью этиловый спирт: диэтиловый эфир (1/3), затем диэтиловым эфиром. Мелкодисперсный КС зеленого цвета сушат на воздухе.

$\text{CuL}_4(\text{BF}_4)_2$. К 0,0096 моль (1,21 г) L^2 при перемешивании добавляют 0,0023 моль (0,79 г) $\text{Cu}(\text{BF}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. Раствор перемешивают при $\approx 30^\circ\text{C}$ 0,5 ч, медленно охлаждают и выдерживают при -20°C в течение 25–30 ч. КС в виде длинных игольчатых кристаллов голубого цвета промывают охлажденной до -20°C смесью этиловый спирт: диэтиловый эфир (1/5). Сушат в вакуумном эксикаторе над P_2O_5 .

Разделение смеси 1- и 2-*трет*-бутилтетразолов. К смеси, содержащей 1,37 г L^1 и 1,4 г L^2 при перемешивании добавляют раствор 0,62 г $\text{Cu}(\text{BF}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ в 5 мл метилового спирта. Через 30 ч при температуре 18–20°C образуется мелкодисперсный осадок голубого цвета, который промывают смесью метилового спирт: диэтиловый эфир (1/3, 3x20 мл), диэтиловым эфиром, фильтруют, сушат. Получают 1,30 г КС $\text{CuL}_4(\text{BF}_4)_2$, из которого выделяют лиганд, как описано в [3]. К жидкой фракции при интенсивном перемешивании добавляют 10 мл концентрированной NH_4OH , отделяют органическую часть и сушат MgSO_4 . Растворитель отгоняют, получают 1,35 г L^2 с $n_D^{20} = 1,4408$ ($n_D^{20} = 1,4404$ [5]).

Результаты и их обсуждение

Как и в случае 1-замещенных тетразолов, содержащих алкильный заместитель нормального строения (1-АТ) [6], L^1 реагирует с хлоридом меди в низших спиртах или их смесях с диэтиловым эфиром при соотношении $\text{L}^1/\text{Cu}^{2+} \geq 2/1$ с образованием КС состава CuL_2Cl_2 , выделяющихся в твердую фазу через 5–7 мин после добавления всего количества раствора соли меди. Однако если исходные растворы подогреть до $\approx 30^\circ\text{C}$, то КС состава CuL_2Cl_2 образуется непосредственно при сливании растворов. При эквимольном соотношении исходных компонентов, в отличие от исследованных 1-АТ, легко образуются КС состава CuL^1Cl_2 . В отличие от вышеуказанных 1-АТ, при взаимодействии L^1 с $\text{Cu}(\text{BF}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ гексакоординированные КС $\text{CuL}_6(\text{BF}_4)_2$, характерные, например, для 1-этилтетразола [7], можно выделить только из концентрированных растворов исходных компонентов при соотношении $\text{L}^1/\text{Cu}^{2+} > 6/1$. При уменьшении содержания исходных компонентов в реакционной смеси, даже при соотношении соль: лиганд от 1/6 до 1/9 образуется КС состава $\text{CuL}_4(\text{BF}_4)_2$. Следует отметить, что при перекристаллизации или переосаждении соединений CuL_2Cl_2 и $\text{CuL}_6(\text{BF}_4)_2$ образуются КС состава CuL^1Cl_2 и $\text{CuL}_4(\text{BF}_4)_2$, что свидетельствует о их более высокой стабильности.

При взаимодействии 2-*трет*-бутилтетразола с $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ($\text{L}^2/\text{Cu}^{2+} = 1/1$) в спиртах или же их смесях с эфиром (1/1 – 1/5) соответствующий КС из-за повышенной растворимости не выделяется в твердую фазу. При концентрировании реакционной смеси образуется комплекс состава CuL^2Cl_2 в виде игольчатых кристаллов. Увеличение соотношения $\text{L}^2/\text{Cu}^{2+}$ в реакционной смеси (2/1 или 4/1) не приводит, как в случае L^1 или 2-алкилтетразолов (2-АТ) [6], к образованию соединений CuL_2Cl_2 . При концентрировании таких растворов с последующим охлаждением их до -20°C образуются кристаллы CuL^2Cl_2 . В отличие от 1-*трет*-бутилтетразола, 2-изомер при взаимодействии с $\text{Cu}(\text{BF}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ не образует комплексы, содержащие шесть молекул лиганда, а КС состава $\text{CuL}_4(\text{BF}_4)_2$ можно выделить только при охлаждении до -20°C сильно концентрированных растворов исходных компонентов (соотношение $\text{L}^2/\text{Cu}^{2+} > 4/1$).

Рассмотренные выше отличия в комплексообразующей способности 1- и 2-*трет*-бутилтетразолов с гексаакватетрафтороборатом меди (II) использованы нами для разработки способа разделения смесей этих изомеров, образующихся обычно при их синтезе из тетразола [1]. Разделение изомеров происходит практически количественно в среде низших спиртов или их смеси с эфиром путем добавления насыщенного спиртового раствора $\text{Cu}(\text{BF}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. Образующийся при этом твердый КС состава $\text{CuL}_4(\text{BF}_4)_2$ и

жидкую фракцию с L^2 подвергают обработке согласно [3] и получают индивидуальные изомеры, пригодные для многих препаративных целей.

Таким образом, несмотря на отдаленность *трет*-бутильной группы от потенциального донорного центра – атома N(4) цикла, она оказывает существенное влияние не только на процесс взаимодействия изученных лигандов с солями меди (II), но и на состав образующихся комплексов.

Таблица 2

Значения полных эффективных зарядов на атомах цикла N-монозамещенных тетразолов HCN₄R, рассчитанных методом MNDO

R	N(1)	N(2)	N(3)	N(4)	C	H
1-CH ₃	-0,255	-0,027	-0,040	-0,166	+0,049	+0,154
1-C ₂ H ₅	-0,248	-0,029	-0,041	-0,167	+0,048	+0,153
1-t-C ₄ H ₉	-0,237	-0,033	-0,043	-0,168	+0,043	+0,152
2-CH ₃	-0,110	-0,183	+0,023	-0,149	-0,044	+0,155
2-C ₂ H ₅	-0,117	-0,166	+0,017	-0,152	-0,046	+0,155
2-t-C ₄ H ₉	-0,117	-0,166	+0,017	-0,152	-0,048	+0,154

Квантовохимический расчет распределения электронной плотности на атомах цикла N-*трет*-бутилтетразолов, выполненный методом MNDO, позволяющим корректно оценивать электронное строение тетразолов [8], показывает, что введение *трет*-бутильной группы в тетразольный цикл практически не влияет на величину эффективных зарядов на атомах азота по сравнению с таковыми для N-метил- и N-этилтетразолов (табл. 2). Расчет энергий взаимодействия простейшего электрофила–протона – с атомами азота N-*трет*-бутилтетразолов показал, что порядок их изменения идентичен таковому и для алкилтетразолов нормального строения [8]: N(4)>N(3)>N(2) > N(1) для 1-изомеров и N(4) > N(1) > N(3) > N(2) для 2-изомеров, т.е. наибольшим сродством к протону характеризуются атомы азота в положениях "4". Несмотря на максимальную электронную плотность на атомах азота пиррольного типа 1- и 2-изомеров, они обладают наименьшим сродством к протону – атака электрофильных реагентов по этим атомам не реализуется ввиду значительных энергетических затрат и стерических препятствий как при термодинамическом, так и кинетическом контроле реакций [9], что характерно практически для всех азолов [10]. В случае 2-замещенных тетразолов высокую электронную плотность и протонное сродство имеют и атомы N(1), однако координация по N(1) менее выгодна из-за стерических препятствий соседней N(2)-*трет*-бутильной группы. Таких препятствий нет у 1-изомеров, также имеющих два нуклеофильных центра – N(4) и N(3), поэтому эти молекулы могут выступать и как бидентатные или бидентатно-мостиковые лиганды, особенно в комплексах состава 1/1. Это хорошо согласуется с имеющимися в литературе экспериментальными и теоретическими данными по взаимодействию 1- и 1,5-замещенных тетразолов с различными электрофилами (карбокатионы, Li⁺, Na⁺) [1].

Изменения, которые претерпевают ИК-спектры свободных L¹ и L² при их координации хлоридом или тетрафтороборатом меди (II) в области валентных, а также валентно-деформационных колебаний связей тетразольного цикла (табл. 3.4) свидетельствуют, что в образовании координационной связи участвует один из атомов азота тетразольного кольца [1,2,6,7]. Это согласуется с приведенными данными квантовохимических расчетов по распределению электронной плотности в тетразольном цикле изученных лигандов. Особо следует отметить, что при переходе от свободных к координированным лигандам существенные изменения наблюдаются и в области спектров валентных колебаний связи C–H_{кольца}. Смещение полосы поглощения (ПП) ν_{CH_k} в высоко- или низкочастотную область, а также расщепление ее на две высокочастотные компоненты в КС CuL^cCl₂ обусловлено, очевидно, как эффектом координации, так и кристаллической упаковки, связанной с различным положением тетразольного кольца в координационном полиэдре. Объяснения же низко- или высокочастотного сдвига ν_{CH_k} в КС только за счет наличия или отсутствия водородной связи этого фрагмента с анионом соли [11] и вывод о том, что в случае комплексов солей, имеющих

Таблица 3

Основные максимумы полос поглощения ИК-спектров L¹ и КС, см⁻¹

L	CuL ¹ Cl ₂	CuL ¹ Cl ₂	CuL ¹ (BF ₄) ₂	CuL ¹ (BF ₄)	Отнесение
—	—	—	523 сл	510 осл	δ(BF ₄ ⁻)
584 ср, 682 с	588 ср, 679 с	588 ср, 679 с	584 ср, 682 с	584 ср, 682 с	(ν, δ) _k
—	—	—	767 сл	—	ν _s (BF ₄ ⁻)
822 сл	821 осл	820 осл	822 сл	822 осл	N _k -C _s
878 ср	880 осл	—	—	—	ν, δ цикла
961 осл,	900 осл	900 пл	963 сл	900 осл	
974 ср	931 осл	939 осл	881 пл	926 осл	
1022 ср	1009 ср	1008 сл	940 осл	958 осл	
1103 ос	1036 с	1029 сл	—	—	
—	1094 осл	1092 ос	—	—	
—	—	—	1016 с	1015 –1073сш	ν _{as} (BF ₄ ⁻)
—	—	—	1025 с	—	
—	—	—	1074 с	—	
1131 ср	1136 сл	1133 ср	1134 осл	1134 осл	ρ(CH) _k +ν(CN), ν(NN)
1180 осл	1178 сл	1188 ср	—	—	
1207 ос	1213 ср	1212 с	1214 с	1211 с	ν(CN), ν(NN)
1244 с	1238 осл	1235 осл	1240 сл	1240 сл	
—	1255 осл	1257 сл	1258 осл	1258 осл	
1269 с	1302 сл	1298 ср	1305 сл	1306 сл	ρ(CH) _k +ν _k
1371 с	1360 с	1365 с	1364 с	1364 с	
1388 с	—	1399 осл	1400 ср	1405 ср	δ(CH ₃) ₃
1403 осл	1412 с	1417 ср	1419 сл	1418 сл	
1463 ос	—	—	—	—	ν(N=N)
1476 ср	1471 с	1488 с	1491 с	1491 с	
2887 осл	2875 осл	2869 осл	2870 осл	—	ν(C=N)
2952 сл	2932 сл	2927 ср	2928 ср	—	
2987 с	2970 с	2980 с	2974 с	—	ν(CH) _a
3145 с	3158 сл	3070 ос	3140 ср	3141 сл	
—	—	—	—	—	ν(CH) _k

Примечание: здесь и в табл.4 приняты сокращения: ос – очень сильная, с – сильная, ср – средняя, сл – слабая, осл – очень слабая, пл – плечо, ш – широкая, s – симметричная, as – асимметричная, ν – валентные, δ – деформационные, ρ – плоскостные.

Таблица 4

Основные максимумы полос поглощения ИК-спектров L² и КС, см⁻¹

L ²	CuL ² Cl ₂	CuL ² (BF ₄) ₂	Отнесение
—	—	521 осл	δ(BF ₄ ⁻)
591 с, 702 с	584 ср, 690 ср	586 сл, 699 ср	(ν, δ) _k
—	—	769 сл	ν _s (BF ₄ ⁻)
824 с	817 с	820 сл	N _k -C _s
882 с,	887 сл	898 сл	ν, δ цикла
930 осл,	—	—	
1006 ос	930 осл	927 осл	
1023 ос	—	—	
—	—	1032 ос	ν _{as} (BF ₄ ⁻)
—	—	1067 ос	
—	—	1089 ос	
1134 с	1139 с	1144 с	ρ(CH) _k +ν(CN), ν(NN)
1158 с	1174 с	1180 с	
1190 с	—	—	ν(CN), ν(NN)
1236 ср	1222 сл	1224 осл	
1289 с	—	—	
1312 ос	1305 с	1315 с	ρ(CH) _k +ν _k
1373 ос	1357 ос	1356 с	
1402 сл	1400 сл	1384 сл	δ(CH ₃) ₃ + ν(NN)
1409 сл	1402 сл	1425 с	
1463 ос	1462 с	1462 с	ν(N=N)
1478 ос	1470 пл	1470 пл	
2911 пл	2903 пл	2900 осл	ν(C=N)
2940 с	2937 ср	2929 сл	
2989 ос	2977 с	2991 ср, 2987 ср	ν(CH) _a
3139 ср	3149 ср	3160 сл	
—	3170 ср	—	ν(CH) _k

анионы Cl^- , NO_3^- , NCS^- , должен наблюдаться вне зависимости от места координации низкочастотный сдвиг [11], по-видимому, нуждаются в экспериментальной проверке, так как в кристаллической структуре $\text{Cu}(1\text{-AT})_2\text{Cl}_2$, где $\text{AT}=1$ -этилтетразол [12], не обнаружены явно укороченные контакты, которые можно было бы отнести к связи $\text{C}\cdots\text{N}\cdots\text{Cl}$ [13].

Полосы поглощения валентных колебаний CH связей алкильного заместителя расположены в характерной для *трет*-бутильной группы области [14] (см. табл. 3,4) и при комплексообразовании не претерпевают существенных изменений.

В спектрах KCl L^1 и L^2 с тетрафтороборатом $\text{Cu}(\text{II})$, содержащих четыре молекулы лиганда, широкая и слабой интенсивности ПП ($\nu_{\text{as}} \text{BF}_4$) расщепляется на три компоненты (с одновременным увеличением интенсивности) и появляется ПП ν_s , что свидетельствует об искажении симметрии аниона вследствие его координации центральным атомом [15], в то время как в соединении $\text{CuL}_6(\text{BF}_4)_2$ форма полосы ($\nu_{\text{as}} \text{BF}_4$) остается практически без изменений.

Известно, что как сами 1- и 2-алкилтетразолы, так и их КС существенно отличаются по целому ряду физико-химических свойств, в том числе и по термостабильности [16]. Термическое разложение КС 1-АТ проходит взрывоподобно в экзотермическом режиме, в то время как термолиз комплексов 2-АТ идет с поглощением тепла [6]. В отличие от подобных комплексов 1-АТ, термическое разложение полученных КС 1-*трет*-бутилтетразола проходит в эндотермическом режиме, а начало процесса термолиза КС 2-*трет*-бутилтетразола смещается в сторону более высоких температур. Для выяснения причин отличия в поведении аналогичных КС АТ и N-*трет*-бутилтетразолов при нагревании необходимы специальные экспериментальные исследования.

1. Гапоник П. Н. Химические проблемы создания новых материалов и технологий: Сб. ст. к 20-летию НИИ ФХП БГУ / Под ред. В.В. Свиридова. Мн., 1998. С. 185.
2. Лавренова Л. Г., Ларионов С. В. // Коорд. химия. 1998. Т. 24. № 6. С. 403.
3. Гапоник П. Н., Дегтярик М. М., Каравай В. П. и др. // ДАН БССР. 1984. Т. 28. № 6. С. 543.
4. Гордон А., Форд Р. Спутник химика. М., 1976. С. 437.
5. Корень А. О., Гапоник П. Н. // ХГС. 1990. № 12. С. 1643.
6. Дегтярик М. М., Гапоник П. Н., Лесникович А. И., Врублевский А. И. // ЖОХ. 1985. Т. 55. Вып. 3. С. 516.
7. Гапоник П. Н., Дегтярик М. М., Лесникович А. И. и др. // Коорд. химия. 1986. Т. 12. Вып. 11. С. 1478.
8. Ivashkevich O. A., Gaponik P. N., Koren A. O. et al. // International Quantum Chem. 1992. Vol. 43. P. 813.
9. Пожарский А. Ф. Теоретические основы химии гетероциклов. М., 1985. С. 278.
10. Островский В. А., Панина Н. С., Колдобский Г. И. и др. // Журн. орган. химии. 1979. Т. 15. Вып. 4. С. 844.
11. Сидницкий В. П., Сокол В. И., Дутов М. Д., Фогельзанг А. Е. // Журн. неорг. химии. 1990. Т. 35. Вып. 9. С. 2226.
12. Лавренова Л. Г., Бижанова Г. А., Богатиков А. Н. и др. // Журн. неорганической химии. 1996. Т. 41. № 4. С. 587.
13. Зефилов Ю. В. // Кристаллография. 1998. Т. 43. № 4. С. 317.
14. Сильверстейн Р., Бассер Г., Моррил Т. Спектроскопическая идентификация органических соединений. М., 1977. С. 154.
15. Накомото К. ИК-спектры и спектры КР неорганических и координационных соединений. М., 1991. С. 143.
16. Левчик С. В., Дегтярик М. М., Гапоник П. Н. и др. // Изв. АН БССР. Сер. хим. наук. 1990. № 6. С. 61.

Поступила в редакцию 26.01.2000.

УДК 543.544.45

В.А. ВИНАРСКИЙ, Р.А. ЮРЧЕНКО, А.П. АНТОНЧИК, В.А. МОЖАР

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ПАРАМЕТРА СИММЕТРИИ ПИКА ДЛЯ ИДЕНТИФИКАЦИИ ВЕЩЕСТВ В ГАЗОВОЙ ХРОМАТОГРАФИИ

The influence of temperature of process of aliphatic alcohols ($\text{C}_6\text{-C}_{10}$) mixtures separation on symmetry parameters of registering peaks is studied at the fixed pressure of gas-carrier in capillary column, containing polar immovable liquid phase INNOWAX in temperature range 120–150°C.

28



This document has been edited with Infix PDF Editor - free for non-commercial use.

To remove this notice, visit: www.iceni.com/unlock.htm